

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-024850

(43)Date of publication of application : 14.02.1983

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 56-123122

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 07.08.1981

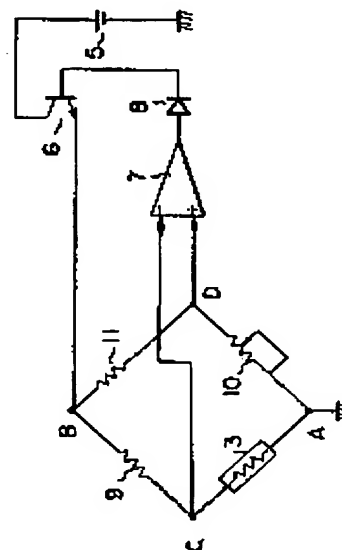
(72)Inventor : KONDO HARUYOSHI  
TAKAHASHI HIDEAKI  
HAYAKAWA KIYOHARU  
TAKEUCHI TAKASHI

## (54) FILM TYPE OXYGEN SENSOR WITH HEATER AND OXYGEN DETECTOR EMPLOYING SAID SENSOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable to perform a heating by an efficient heater, by a method wherein an oxygen partial pressure sensing part, consisting of Nb<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub> film, an electrode, and a catalyst, is mounted to one surface of both surfaces of an insulating substrate, and a heater is attached to other surface or the same surface.

**CONSTITUTION:** Temperature is detected from a resistance value of a heater using a Wheatstone bridge circuit, and a constant-temperature heating control circuit, applying a power for heating, is attached. A heater 3 is inserted in the middle of one side CA of the bridge. A voltage is applied between terminals B and C of the bridge via a transistor 6 for controlling a power from a constant-voltage source 5, and an unbalanced voltage between terminals C and D of the bridge is detected and amplified by a differential amplifier 7 to apply it to the base of the transistor 6. A rectifier 8 is employed so that breakdown is prevented from occurring between the collector bases of the transistor 6. When a product of a resistance 9 and a resistance of a potentiometer 10 becomes approximately equivalent to that of a resistance 11 and the resistance of the heater 3, the unbalanced voltage of the bridge is brought to approximately zero, a constant voltage is applied to the heater, and a sensor temperature is also brought to a balance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—24850

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号  
6928—2G

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月14日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑮ ヒータ付薄膜型酸素センサとそれを用いた酸素検出装置

⑯ 特 願 昭56—123122

⑰ 出 願 昭56(1981)8月7日

⑱ 発 明 者 近藤春義  
安城市里町東大道一番地六六

⑲ 発 明 者 高橋英昭  
愛知県愛知郡日進町南ヶ丘1丁目23番地

⑳ 発 明 者 早川清春  
大府市共和町奥谷1丁目3番地

㉑ 発 明 者 武内隆  
愛知県愛知郡日進町大字岩藤新田字一ノ廻間926—232

㉒ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉓ 代 理 人 弁理士 星野恒司 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ヒータ付薄膜型酸素センサとそれを用いた酸素検出装置

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁性基板の表面の一面に五酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) または酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) の薄膜と電極と触媒から成る酸素分圧感応部を設け、他の片面もしくは同一片面にヒータを設けたことを特徴とする酸素センサ。

(2) 絶縁性基板の表面に酸素分圧感応部およびヒータを設けた酸素センサおよびその酸素センサを一定温度に加熱するために前記ヒータに結合された定温加熱制御部から成ることを特徴とする酸素検出装置。

(3) 絶縁性基板の表面に酸素分圧感応部とヒータを設けた酸素センサをホルダの先端部に固定し、そのホルダの基部には温度検出のための固定抵抗を設けたことを特徴とする酸素検出装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は自動車用エンジンやその他の燃焼装置の排気の空燃比を検出するための酸素検出装置に関し、その目的は、排気管内等に検出部を直付けして、従来の空燃比検出装置のようなガスサンプリング等による遅れの影響を無視できる程度に軽減すると共に、従来の酸素検出装置では動作し得なかったような低価の排気中においても酸素検出を可能ならしめ、更に小型で簡単な構成の、安価な酸素検出装置を提供することにある。

今日の社会においては、環境の保護の観点から、自動車用エンジンを始めとする各種燃焼装置からの排気中に含まれる有害成分を極力低減することが求められている。この要請に応えるために点火時期、EGRを始めとする各種調節が行なわれているが、それらの内でも空燃比の調節はその根幹をなすものといえる。一般にエンジンにおいては理論空燃比近傍で燃焼させるのが高出力であり、しかも排気中の有害成分も少なく良好な場合が多い。特に三元触媒を用いた方式では顕著である。

しかしながら、実際には様々な原因で空燃比の設定値からのずれが生じるので計測しつつ、自動的に調整したりする必要が生ずる。

空燃比をずれさせる原因として下記のようなものがある。

#### ① 冷間始動時におけるチョーク操作時

始動時においては燃料の一部がインテークマニホルド壁面等へ付着してシリンダ内へ到達する割合が減少するので、チョーク弁を操作して燃料を増量するため排気の空燃比が燃料過剰（以下、単にリッチ(Rich)と称す）になり易い。このとき多量の有害ガスが発生し易い。

#### ② 加減速を始めとする過渡状態

エンジンでは各種のふらつきがあるため、定常状態で運転しようとしても回転数等の変動は避けられず、そういう意味では常に過渡状態にあるが、特に加減速時には大きな過渡状態が現われる。過渡状態において空燃比が変動するのは以下の理由による。

即ち、ガソリン等の液状燃料を用いているエン

(3)

と、エンジン諸特性や排気中の有害成分を遷化させるので無視することは許されない。

以上例示したように、種々の要因で空燃比の変動やバラツキ等が生じるので空燃比検出を短かい遅れ時間で簡便に測定したいという要求は強い。

従来、上記のような空燃比検出を行なうのに、酸素濃淡電池を応用した $O_2$  センサや $TiO_2$  をセンサとして用いた試み等があった。例えば、安定化ジルコニアを用いた酸素濃淡電池が自動車用センサとして実用化されている。

排気のような高温でも支障なく動作する酸化物半導体によって空燃比を測定することも試みられている。この場合にはセンサ自体が排気の温度に耐えるし、排気の雰囲気にも耐えるのでガスサンプリングしなくても、排気管中にセンサを直接設置することが可能である。従ってガスサンプリング系での遅れや除煤、除湿過程での遅れの問題はなくなる。また、サンプリングガス流によって被測定系のガス流が乱される心配もなくなる。そして、センサの微小な形状を生かして排気管内の空燃比

(5)

ジンの気化器や燃料噴射弁等より下流のインテークマニホルド内の燃料流れの様子は一部が気化し、他の部分が液状でいわゆる気液二相流になっている。定常状態において理論空燃比になるように調整できたと仮定すると定常状態では気体状の流れと液体状の流れがある割合になっている。仮に減速時を例にとりて説明すると、気化器よりの燃料流量が減少し、シリンダ内燃料量も減少せねばならない。気体状の燃料流れは遅れ時間が短かいので適応性があり問題ないが、液体状の燃料流れは遅れ時間が長いため、シリンダ内燃料は即時に減少せず過剰になってしまう。

#### ③ 空燃比の気筒間差

一般に自動車用の実用エンジンは全て多気筒エンジンであるといっても過言ではない。そして各気筒は何等かの非対称性を持つことが避けられないため、燃料分配にバラツキが生じ、空燃比の気筒間差が生ずる。空燃比の気筒間差はEFIエンジンでは比較的小さいが気化器式のものでは大きくなる場合がある。空燃比の気筒間差が大きくなる

(4)

分布などの微小空間内の計測も可能になる。空燃比測定に適する酸化物半導体としては、 $TiO_2$ 、 $CoO_2$ 、 $Nb_2O_5$  等のN型半導体や、 $NiO$ 、 $CoO$  等のP型半導体等がある。

酸化物を利用した空燃比計測の例としてはイオン導電体を濃淡電池型に構成したジルコニア利用の $O_2$  センサの他、 $TiO_2$  や $CoO$  の抵抗変化を利用して排気の空燃比を測定する試みも行なわれているが、従来のものは種々の問題があった。

従来の $O_2$  センサは約400 [°C] 以上でしか動作させることができなかったが、エンジンの低燃費化、排気の低温化に伴って、近年もっと低温で動作させたいという要求が出てきた。

まず、従来の $O_2$  センサが400 [°C] 以上でしか動作しなかった理由を説明する。燃焼排気においては、反応を十分に促進した状態（化学平衡状態）では理論空燃比において酸素分圧が急変する。そのため酸素濃淡電池型の $O_2$  センサであれば起電力の急変、酸化物半導体型 $O_2$  センサであれば抵抗の急変を生ずる。ところで、一般に燃焼排気中には

(6)

微量ではあるが可燃成分 ( $H_2, CO, HC$ ) と酸素が共存し、反応の進み方は充分ではない。それ故、単に排気中の酸素分圧に比例した値をセンサより出力するだけでは理論空燃比における起電力又は抵抗の急変は起きず不都合である。それ故、触媒を併用してセンサ内又は表面近傍で反応を促進させることにより、理論空燃比での起電力又は抵抗の急変特性を得ている。そのため、この触媒の動作下限により、 $O_2$  センサの動作下限が支配されている。触媒の反応促進効果が約  $400 [^{\circ}C]$  以上でないと充分に起こらないため、従来の  $O_2$  センサでは  $400 [^{\circ}C]$  以上でないと働かなかった。

この点に対処するために、従来において酸素センサを別途に設けたヒータで加熱するという試みがあったが、消費電力が著しく大きかったり (数  $10 [W]$ ) して、機能的に車載センサとして不適当であった。

そこで、本発明は、前記従来技術の欠点を解消するために、酸素センサ加熱のためのヒータを酸素センサ内に内蔵させる新規な構造を提供すると

(7)

にはその上に多孔質膜を設けると強度が高くなり、しかも汚染に強くなる。さらに未燃分の反応による余分な温度上昇を軽減することができるという利点がある。

酸素分圧感応性の薄膜素材としては適用可能酸素分圧の広さ、安定性、速応性、抵抗率等の諸特性の良いものでなければならない。

先ず、適用可能酸素分圧の広さの面からの検討結果について説明する。

酸化物の酸化、還元がすみやかに進行し、酸化物と周囲の酸素分圧との間に平衡状態が実現するような条件下では、酸化物の導電率  $\sigma$  は、おおよそ、第2図に示すような酸素分圧依存性を示すと考えて良い。酸素分圧  $P_{O_2}$  が十分に低い場合 (第2図において、Aの領域) には、酸化物中の酸素原子の一部が外部へ抜け出し、酸化物中に酸素空孔或いは格子間金属原子などの格子欠陥を生ずる。これらの格子欠陥は、イオン化し、伝導電子を放出するので、酸化物はn型の導電性を示す。この領域では、 $P_{O_2}$  が低くなるほど、伝導電子数

(9.)

共に、排気温が低い場合であっても、触媒による反応促進効果が充分に得られるように、前記ヒータを駆動して酸素センサを一定温度に加熱する定温加熱制御部を設けた酸素検出装置を提供するものである。

以下、本発明を図面に示された実施例に基づき詳細に説明する。第1図(a)は酸素センサをヒータ側から見た平面図、同図(b)はその側面図、同図(c)は薄膜センサ側から見た平面図である。この本発明の実施例の酸素センサは、第1図に示す如く、絶縁性基板1の上面(片面)に酸素分圧感応性の酸化物の薄膜2を設け、下面にはヒータ3を設け、又、酸化物薄膜2の表面には酸化物薄膜抵抗測定用の電極4、4'と反応促進用の触媒を設けた構成を備えている。この本発明の酸素センサの製法の一例については第20図により後に説明する。

なお、第1図には酸素感応性の薄膜とヒータを絶縁性基板の異なる面に設けた例を示したが、同一面に設けても良い。

酸素感応性薄膜とヒータを同一面に設けた場合

(8)

が増加するので、導電率も増加する。一方、酸素分圧が十分高い場合には(Cの領域)、酸化物中の酸素原子が過剰になるため、格子間酸素原子あるいは金属原子空孔などの格子欠陥を生ずる。これらは、イオン化する際に、電子を受け取る(云いかえると正孔を放出する)ので、酸化物はp型の導電性を示す。この領域では、 $P_{O_2}$  が高くなるほど、正孔濃度が増加し、導電率も増加する。中間的な酸素分圧の場合には(Bの領域)、電子数(あるいは正孔数)が非常に少ないので、電子伝導よりもイオン伝導が支配的となることが多い。

大気の酸素分圧 ( $P_{O_2} \approx 0.2$ ) が、A、B、Cいずれの領域に位置するかは、酸化物によって異なる。大気の酸素分圧がA領域にあるものは、通常、n型半導体と呼ばれ、Cの領域にあるものは、p型半導体と呼ばれる。Bの領域にあるものは、イオン伝導体となる場合が多い。p型半導体を  $O_2$  センサとして使えば、排気の  $\lambda$  が燃料リッチ(以下単にリッチ(Lean)と略す)からリッチになる ( $P_{O_2}$  が低くなる)につれて、一般には、導電率

(10)

が一旦低くなった後、再び増加することになる（第2図にてC領域→B領域→A領域へと移行する）。すなわち二価関数になる。したがって、p型半導体は、 $\lambda = 1$  附近で抵抗が急激に変化することを利用するセンサには向いていない（しかも、p型半導体の多くは、リッチの条件で非常に不安定である）。これに対して、n型半導体の場合には、結晶構造が変化することなどが生じない限り、リーンからリッチに変化しても、A領域内にとどまるので、導電率は単調に増加する。したがって、p型半導体で生ずるような不都合な現象は現われない。

導電率の酸素分圧依存性が大きければ、ガスに対する感度が高くなる、云いかえれば、 $\lambda = 1$  附近での抵抗変化が大きくなるので、好都合である。導電率 $\sigma$ の酸素分圧依存性は、A又はCの領域内では一般には、

$$\sigma \propto P_{O_2}^n \quad (1)$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{ただし、n型半導体} \cdots \cdots n < 0 \\ \text{p型半導体} \cdots \cdots n > 0 \end{array} \right) \quad (11)$$

$$[e] = K_{V_0}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (4)$$

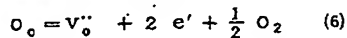
伝導度 $\sigma$ は伝導電子数に比例するので

$$\sigma \propto [e] \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (5)$$

となる。即ち、この場合には $n = -1/4$ となる。

（例2）酸素原子空孔が2価にイオン化する場合 $n = -1/6$ となる。

この場合の反応式は、



と表わすことが出来る。ここで、 $V_0^{..}$ は+2価にイオン化した酸素原子空孔を表わす。この反応の平衡定数を $K_{V_0^{..}}$ で表わせれば、次の関係が成り立つ。

$$[V_0^{..}][e']^2 P_{O_2}^{1/2} = K_{V_0^{..}} \quad (7)$$

電気量の保存則は、 $2[V_0^{..}] = [e']$ となるので、

$$[e'] = (2K_{V_0^{..}})^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (8)$$

従って、

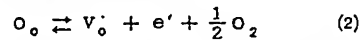
$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (9)$$

-13-

のように表わされるので、指数 $n$ の絶対値が大きいもの程、高感度になる。酸素原子空孔、金属原子空孔などの格子欠陥が、どの程度イオン化するかによって、 $n$ の値が決まる。以下、代表的な2~3の例について述べる。

（例1）酸素原子空孔が1価に帯電する場合  
 $n = -1/4$ となる。

この場合の反応式は



の如く書き表わされ、次のようなことを意味している。酸素格子点にある酸素原子 $O_0$ がガス $O_2$ となって酸化物外に出た後に、+1価にイオン化した酸素原子空孔 $V_0^{\cdot}$ と伝導電子 $e'$ が生れる。酸素原子空孔の濃度 $[V_0^{\cdot}]$ 、伝導電子濃度 $[e']$ 、酸素分圧 $P_{O_2}$ の間には、

$$[V_0^{\cdot}][e'] P_{O_2}^{1/2} = K_{V_0^{\cdot}} \quad (3)$$

の関係が成立つ。ただし、 $K_{V_0^{\cdot}}$ は、この反応の平衡定数である。また、電気量の保存則から $[V_0^{\cdot}] = [e']$ が成り立つので、

-12-

この場合には $n = -1/6$ となる。

以上のように、格子欠陥のイオン化の程度によって、 $n$ の値は変化する。一般には、上の2つの例の間、即ち、 $1/6 \leq |n| \leq 1/4$ になる場合が多い。 $n$ の値は、また、微量の不純物によっても変わり、同じ酸化物でも測定者によって多少異なる値が得られている。

各酸化物に対する導電率の圧力依存性のパターンを、種々の文献データをもとに調べると $\lambda = 1$ を検出するセンサ、即ち、 $\lambda = 1$ 附近で抵抗が大きく変化するセンサには、n型半導体であり、かつ、 $n$ が大きい材料が望ましい。このような材料としては、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $CoO_2$ を候補に上げることが出来る。一方、リーンでのみ使用するセンサであれば、p型半導体でも良いので、上記の材料の他に、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfO_2$ なども候補となる。

次に速応性の面からの検討結果を説明する。センサとしては速応性があることが望ましいのは当然である。酸化物の抵抗変化は膜厚が薄い程、又、

-14-

酸化物内における酸素の自己拡散速度が大きい程、速く変化する。そこで、我々は酸化物内における酸素の自己拡散速度の大きい材料を文献より調査した。その結果を第3図に示す。

・図より明らかなように、 $\text{CeO}_2$  が最も大きく、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  がそれに次ぎ、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{NiO}$  は小さいことがわかる。

スパッタ法により調製した薄膜形センサと参考のための焼結法により調製したバルク形センサの応答時間を第1表に示す。応答時間の定義としては、抵抗の対数尺上において50[%]変化するまでの時間とした。第1表より明らかなように、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の400[Å]の膜厚の物が最も速く、 $\text{CeO}_2$  の500[Å]の膜厚の物もそれに近い。そして、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の場合にはバルク形の物の応答時間が非常に長いのに対し、薄膜化することにより著しく改善されている。一方、 $\text{TiO}_2$  の場合には若干の改善が認められるものの、それ程顕著ではない。

-15-

一価関数になって、しかも  $n$  の絶対値の大きい物は  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $\text{WO}_3$  , および  $\text{CeO}_2$  の四者であることがわかる。

次に抵抗の温度係数の面の検討結果を説明する。センサの利用しやすさの面から考えると、リッチ、リーンの抵抗値の双方が少なくとも一方の温度係数の小さいことが望ましい。

第5図(a)には  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $\text{CeO}_2$  ,  $\text{TiO}_2$  の抵抗対温度の関係を示す。

第5図(b)(c)には酸化物半導体の導電率の温度係数を示す。図より明らかなように、リッチ、リーンの抵抗の双方の温度係数の低いものはないが、 $\text{WO}_3$  および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の両者はリッチ側での温度係数が低く、良好である。

第6図～第11図には夫々、 $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $\text{CeO}_2$  ,  $\text{CoO}$  ,  $\text{NiO}$  ,  $\text{HfO}_2$  の空気過剰率対抵抗率の推定値を示す。各図より明らかなように以下のことがわかる。 $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $\text{CeO}_2$  , および  $\text{HfO}_2$  では  $\lambda = 0.87 \sim 1.11$  の全範囲で一価関数であり、しかも安定に動作する。その内、 $\text{TiO}_2$  ,

-17-

第1表 リッチ→リーンと雰囲気を変えセンサ抵抗が50[%]変化するまでの応答時間

試料名	リッチ→リーン 応答時間(msec)	リーン→リッチ 応答時間(msec)	評価
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜 膜厚400Å	73	29	優
$\text{TiO}_2$ " " 450Å	109	79	良
$\text{TiO}_2$ 焼結体	130	78	可
$\text{CeO}_2$ 薄膜 500Å	80	35	優
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 焼結体	600	153	可

以上の検討の結果、応答性の面でいえば、薄膜化を図ることにより特性が大幅に向上する酸化物材料として、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{CeO}_2$  が有利であることが判明した。

次に抵抗変化幅の面からの検討結果について説明する。リッチ雰囲気とリーン雰囲気間での抵抗変化幅が大きい方が  $\lambda = 1$  を検出するセンサとしては望ましい。そのためには前述の指数  $n$  の絶対値が大きいことが望ましい。第4図に数種の酸化物の酸素分圧と  $n$  値の関係を示す。図より明かなように  $\log P_{\text{O}_2}$  が  $0 \sim -14$  程度の範囲で抵抗が

-16-

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  および  $\text{CeO}_2$  は抵抗率が低く好ましいが、 $\text{HfO}_2$  の抵抗率は高く、薄膜化には好ましくない。 $\text{TiO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  の両者は温度係数が大きいから、 $600 \sim 1000$  [°C] の範囲で一定の基準抵抗を用いて空燃比制御をすることは不可能であるが、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  はリッチ側での温度係数が小さいから一定の基準抵抗を用いて空燃比制御をすることができるので優れている。 $\text{CoO}$  および  $\text{NiO}$  は前述の如く安定に動作できる空燃比範囲が狭い。又  $\text{WO}_3$  には蒸発性があるため不都合である。

以上の諸特性をまとめると、第2表の如くなる。表より明らかなように総合評価としては  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{CeO}_2$  が良好であり、 $\text{TiO}_2$  がそれに次ぐが、その他の物は不可である。

-18-

第 2 表

酸化物 特性	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	CoO	NiO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>
適用可能酸素分圧域	○	○	×	○	○	×	×	×	○
還元性(拡散速度)	△	○			◎		×		
抵抗変化幅	○	◎		○	○				△
抵抗温度係数	△	○	×	◎	△				×
抵抗率	○	○			○				×
蒸発性	○	○	○	×	○	○	○	○	○
総合評価	△	○	×	×	○	×	×	×	×

◎:優 ○:良 △:可 ×:不可

酸素反応性の薄膜の厚さとしてはガス反応の速度、安定性、抵抗値より検討すると100[Å]～5[μm]が適する。

反応促進用の触媒としては反応促進効果、安定性より検討すると白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)のいずれか又はそれ等の混合物が適する。

そして、触媒担持量の検討を行なった。第12

-19-

中での使用を前提にしている。これ等の排気中ではカーボンの付着および気相からの析出についても留意する必要がある。第14図には自動車燃料をC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>としたときの空気過剰率および温度に対する気相からのカーボン析出領域を示す。図より明らかなようにλ=0.6という非常にリッチな状態でもカーボンの析出をさせないためには700[℃]以上に維持する必要があることがわかる。尚、カーボンの析出領域では気相のCOからカーボンが形成されセンサに煤が付着して、電気的な短絡を起こすことがあり、不都合である。

700[℃]の排気中での耐久性を確保するにはPt系のヒータを用いる必要がある。

我々はPtにPhを添加して、スパッタ装置で薄膜ヒータを調製し、1000[℃]における安定性を実験した。そして、第29図の如く一定電圧を印加した状態で、ヒータの劣化によりヒータの抵抗が上昇し、温度が990[℃]に低下するまでの時間を調べた。その結果を第3表および第15図に示す。表および図より明らかなように、Ph添

-21-

図には触媒添加量とリッチ、リーン雰囲気間での抵抗変化幅の関係を示す。図より明らかなように、Pt又はPdの添加量を5[wt%]以上にすると大きな抵抗変化幅が得られて好都合である。5～4.0[wt%]の間はほぼ同等の大きな変化幅である。又、4.0[wt%]以上にすると、抵抗変化幅は飽和して一定以上には大きくならないが見かけの抵抗率が低下した。それ故、添加量としては5～4.0[wt%]が適当であることが判った。

第13図にはPt 2.0[wt%]にRhを添加する割合とリッチ、リーン雰囲気間での抵抗変化幅の関係を示す。図より明らかなように、Ptが2.0[wt%]あるのに加えて、更にPhの添加を行なっても抵抗変化幅は大きくならず一定でありこの面ではメリットがないことがわかる。

ヒータおよび電極の素材としては安定性、温度係数より検討すると白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)のいずれか又はそれ等の混合物が適する。

本発明のセンサは自動車エンジン等の燃焼排気

-20-

添加量が多い程、安定性が向上することが判った。但し、Pt線(50[μm]<sup>φ</sup>)との熱圧着性はRhの添加量の多い方が悪くなる。

第3表 Ptに添加するRh量と、Ptに添加するRh量を変えて製作Pt+Rhヒータの加熱温度が10℃下がるのに要する時間との関係

Rh添加量 (wt%)	0	5	18	30	45
時間	9分	15分	25分	1時間	2時間
評価					優

第16図にはPtヒータの700[℃]における安定性試験の結果を示す。図より明らかなように、350[時間]で30[℃]と僅かな変化に収まっており、良い安定性を示している。

ヒータの厚さとしては抵抗値の安定性、製造しやすさから検討すると0.2[μm]～10[μm]が適する。

絶縁性基板としては高温での強度、絶縁抵抗、他の素材との反応のしにくさの面より検討すると酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が適する。

本発明のセンサの場合、前述の如く自動車エン

-22-



ジンを始めとする燃焼器等の排気中での使用を前提にしており、温度も常温から800 [℃] の高温迄変動する。又、振動も加えられる恐れがある。それ故、かなり厳しい条件になっている。従って、基板もおろそかにできない。4種類の基板、即ち、 $Si+SiO_2$  膜、純  $SiO_2$  (石英) 板、 $Al_2O_3$  焼結板、 $Al_2O_3$  単結晶 (サファイヤ) 板等について、加工性、耐熱性、Pt 膜との密着性等を調べた。各々の調べ方は下記の如くである。

#### 1) 加工性について

超音波加工機およびダイヤモンドカッタによる加工の难易度を調べた。

#### 2) 耐熱性

##### 2-1) 基板自体の耐熱性

大気中において、800 [℃] と常温の急速加熱、冷却を5サイクル行ない、基板の割れ、および、そりが生ずるか調べた。

2-2) Pt と基板の耐反応性、耐雰囲気性 基板に Pt をスパッタして薄膜を調製した物を、温度800 [℃] で、空気過剰率  $\lambda = 0.7$  (リッチ) と1.5

-23-

絶縁性基板の表面粗度としては膜の密着性および抵抗値の安定性より検討すると0.2 [ $\mu m$ ] ~ 1.0 [ $\mu m$ ] の凹凸を有する物が良い。具体的には #150 ~ #1500 程度の研磨面で研磨したのが良い。

$Al_2O_3$  焼結板の表面粗度とリッチ、リーン雰囲気での抵抗変化幅の関係を調べた。その結果を第5表および第17図に示す。

(リーン) 雰囲気中に1時間さらしたときの安定性を調べた。その結果、 $Si+SiO_2$  板は Pt と反応したので不可であり、又  $SiO_2$  が還元されて Si になり、そのため絶縁膜としての機能が失われた。

#### 2-3) Pt 膜との密着性

基板上に Pt を1 [ $\mu m$ ] スパッタしたものを大気中800 [℃] で1 [時間] 熱処理し、室温迄急冷して Pt 膜が剥離するか調べた。

これ等の検討結果を第4表に示す。表より明らかなように、 $Al_2O_3$  の焼結板が機能的にも優れており、しかも低コストで実用性も高い。

第 4 表

基板材料	特性	加工性	耐熱性	Pt膜との密着性	熱による強度	価 格	総合評価
$Si+SiO_2$ 基板		○	×	×	×	○	×
$Al_2O_3$ 焼結基板		○	○	○	○	○	○
石英板		△	○	×	○	×	×
サファイヤ ( $Al_2O_3$ 単結晶)		×	○	×	×	×	×

-24-

第 5 表

材 質	体 積					
	サファイヤ	24 $\mu$	7 $\mu$	9 $\mu$	10 $\mu$	11 $\mu$
表面の凹凸						
表面仕上げ						
抵抗変化幅 (桁)						
評 価						

-25-

-299-

-26-

第6表 コーティング膜厚 - 空気過剰率 $\lambda$ を0.95→1.05まで変化させた場合センサ抵抗が50%変化するまでの時間

コーティング膜厚( $\lambda$ )	0	250 $\lambda$	1050 $\lambda$	2000 $\lambda$	4000 $\lambda$	7000 $\lambda$
応答時間	82 msec	120 msec	260 msec	600 msec	3分	応答せず
	優	良	可	可	不可	不可

表および図より明らかなように、基板の表面粗度によって、抵抗変化幅が異なることが判った。すなわち、粗度が大きい方が抵抗変化幅も大きくなる。しかし、基板の強度の制約もあって、板厚0.1~0.2[mm]では#200仕上げより大きな粗度にするとは困難である。以上の検討結果から、 $Al_2O_3$ 板の表面粗度としては0.2[ $\mu m$ ]~15[ $\mu m$ ]の物が適当であることが判った。

酸化物薄膜の抵抗取り出し用の電極形状としては線の両端が対向した形にすると対向部の幅員が大きくなり、抵抗が小さくなるから良い。

酸化物および電極表面に緻密層又は多孔質層を設けると強度が高くなり、又汚染にも強くなり、センサへの未燃ガスの供給をも制限されて反応時の発熱量も制限されるから良い。

膜の緻密さによっても適当な厚さが変わる。 $Nb_2O_5$ の薄膜センサ上に緻密な $Al_2O_3$ 薄膜をスパッタリング手法で調整した場合の膜厚と応答時間の関係を第6表および第18図に示す。

-27-

スピネル質の20~70[ $\mu m$ ]<sup>6</sup>の原料を用いて、プラズマ焼結法によりコーティング層を調整した。コーティング層の膜厚は0, 30, 60, 100, 150, 200[ $\mu m$ ]の6水準とした。第19図にはそれ等のセンサのガス組成( $O_2$ 濃度/ $H_2$ 濃度)と抵抗の関係を示す。図より明らかなように、コーティング層が厚くなるに従って、抵抗急変点が酸素過剰側へ大きくずれること、又、抵抗変化幅が小さくなることがわかった。こうした特性はエンジン制御センサとして用いる場合には空燃比制御点のズレとして現われるが使用法により補償することができる。

多孔質のコーティング層厚さとしては20~200[ $\mu m$ ]が適当である。

ヒータの表面に緻密層を設けると強度が高くなり、汚染にも強くなり、未燃ガスのヒータ表面への供給料も制限されて反応熱による温度上昇が制限できるから、温度制御の安定性が増し寿命も長くなる。

酸化物および電極表面上に設ける多孔質層の素

-29-

表および図から明らかなように、2000[ $\lambda$ ]を超える膜厚では応答時間が著しく長くなり不都合なので、2000[ $\lambda$ ]が応答時間から見た $Al_2O_3$ スパッタ保護膜厚の上限である。

保護のための他の形態として多孔質層でコーティングを行なっても良い。多孔質層の材質としてはケイ石質、アルミナ質、スピネル質、マグネシア質、ジルコニア質等の耐熱性無機材料が適している。スピネル質のプラズマ焼結によって、多孔質層を形成する場合には平均粒径2~70[ $\mu m$ ]の焼結原料を用いるのが適当である。多孔質層の厚さは20~300[ $\mu m$ ]とすると剝離、ひび割れ等も無く適当である。

-28-

材としては強度、熱的安定性、他の素材との反応のしにくさを考えると酸化アルミニウム質、ケイ石質、スピネル質、マグネシア質、ジルコニア質等が適する。

ヒータの表面に設ける緻密層の素材としては強度、熱的安定性、他の素材との反応のしにくさを考慮すると酸化アルミニウム質、ケイ石質、スピネル質、マグネシア質、ジルコニア質が適する。

次に、本発明の酸素センサの製法の一例を第20図により説明する。同図に示すように、次のような工程を有している。

(a)  $Al_2O_3$ 基板(寸法30×30×0.2mm、表面仕上げ#320・850仕上げ)、ターゲット材料として $Nb_2O_5$ 焼結体(110 $\phi$ ×8mm)、Pt(110 $\phi$ ×1mm)を準備する。

(b) 二極スパッタ装置を用いてAr雰囲気中、真空度 $4 \times 10^{-2}$ Torrにおいて、 $Nb_2O_5$ を約20分間スパッタする。

(c)  $Nb_2O_5$ スパッタ面にはレジストにより電極マスク、一方反対側面にはヒータマスクを塗布し、

-30-

脱付ける。

(d) 二極スパッタ装置を用いてAr雰囲気中、真空度  $4 \times 10^{-2}$  Torr でレジストをマスクにしてPtをスパッタする。

(e) ダイシングマシンを用いて細分する(寸法  $1.70 \times 1.75 \text{ mm}$ )。

(f) 溶剤(アセトン)に浸せきし、レジストを剝離する。その結果レジストを付けていない部分のPt(ヒータ、電極相当部)が残る。

(g) 電極部にPtリード線を取り付ける。

ところで、こうしたエンジン制御用センサの設置される場所は、流量、温度変動が大きい。そこで、一般に温度変動をするとセンサの特性も変化する。それ故、雰囲気温度が変化する場合にもその影響を受けにくくするためにヒータ印加電力を加減して、一定の温度に加熱すると良い。

定温加熱制御をするためには何等かの感温素子により温度検出をする必要がある。白金等のヒータの場合にはヒータの抵抗温度係数が大きく、ヒータの抵抗からヒータの温度を求めることができ、

-31-

タ10の抵抗の積および抵抗11とヒータ3の抵抗の積がほぼ等しくなったときにブリッジの不平衡電圧が零に近くなり、一定の電力がヒータに加わり、センサ温度も平衡に至る。

第22図には、定温加熱制御回路の他の方式を示す。電流検出部12によりヒータ3の電流を検出し、ヒータ電圧と検出電流の商を商演算部13で演算しヒータ3の抵抗に比例した電圧を得る。ポテンシオメータ10で標準の抵抗に比例した電圧を設定し、これと前記の商演算部13の出力電圧を差動増幅器7で比較し、その差分により電力制御用トランジスタ6を制御して、センサの温度を一定に制御する。

ヒータ加熱電力制御法としては連続通電の方法でも良いが、電力制御器での電力損失およびそれに伴う温度上昇を軽減するためスイッチング方式にして断続的に制御しても良い。その場合の周期としては温度の安定性等より検討すると1[ms]~100[ms]程度が良い。

第23図は、スイッチング方式の電力制御を行

-33-

独立の感温素子を省くことができる。この場合にはセンサ構成を簡略化できること、従って低コストになること、又、機能上では温度検出の遅れがなくなり、温度差による誤差がなくなるという種々の利点がある。但し、ヒータに加熱と温度検出の二つの機能を果たさせるため、両機能の干渉を排除するための工夫を要する。

第21図にはホイートストンブリッジ回路を用いてヒータの抵抗値から温度を検出すると共に加熱用の電力を印加する定温加熱制御回路を示す。図のようにヒータ3はブリッジの一辺CA間に挿入されている。一定電圧源5から電力制御用トランジスタ6を介してブリッジの端子BC間に電圧が印加され、ブリッジの端子CD間の不平衡電圧が差動増幅器7により検出増幅されて電力制御用トランジスタ6のベースに印加される。なお、この回路では電力制御用トランジスタ6のコレクタベース間のブレークダウンが生ずるのを避けるため整流器8が用いられている。ブリッジを構成する対辺の抵抗の積、即ち抵抗9とポテンシオメー

-32-

なり定温度制御回路の概略を示すもので、差動増幅器(計測アンプ)7と電力制御トランジスタ6との間に断続制御部15を設けた点に特徴がある。

第24図は第23図の回路の詳細な構成を示すものである。スイッチング方式ではオンの期間にはブリッジからの不平衡電圧が得られるが、オフの期間にはその電圧が得られないので、サンプルホールド部16によって、オンの期間における電圧を記憶しておく、そして、三角波発振部17で三角波若しくはそれに類似の電圧波形を発振しておく。サンプルホールド部16の出力電圧と三角波発振部17の出力(電圧)とを加算部18により加算し、その出力をコンパレータ19に導き、オン、オフの矩形波に整形する。そして、ヒータ温度が低い間はオン時間の割り合いを多くし、温度が高くなったらオン時間の割り合いを少なくし、このようにして一定の温度を維持するのである。従って、電力制御トランジスタではオンの時にもオフの時にも微少なる電力損失しか生じず、オン、オフの切換の過渡時のみ比較的大きな電力損失を

-34-

生ずるのみであり、平均的な電力損失が少なく、それに伴う温度上昇も僅かである。このような方法は自動車のように130〔℃〕近い高温雰囲気でも信頼性を要求される用途の場合、トランジスタの信頼性が高温で急に悪くなる制約と合わせて考えると、実用上優れた方法である。又、オン、オフの切り換えでなく、高電力と低電力の二状態を切り換えるようにすることもでき、この方法では不平衡電圧が常時途切れないという利点がある。

第25図にはサンプルホールド部16の出力を比例部21、積分部22、微分部23へ導き、それ等の出力を加算することによって、変動の少ない安定な制御を行なうようにした例を示す。

なお、第24図あるいは第25図に示すような断続制御部15は、第22図の定温制御回路においても同様に利用できる。

第26図には第1図のセンサのヒータ電力と温度の関係を示す。図示した如く、0.5〔W〕の入力電力で700〔℃〕の高温が得られている。

-35-

従来のヒータを用いない焼結型の $\text{TiO}_2$ センサの場合には応答時間が長く、しかもガス温度の影響が大きい。ヒータを設けた薄膜型の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のセンサの場合には、応答時間も短かく、しかもガス温度の影響も僅かであり優れている。

第32図～第37図は酸素センサのホルダの構造の一例を示すものである。第32図はホルダの先端部に取り付けるベースの平面図であり、ベース31の中央部に酸素センサ30が取り付けられ、ベース31上の電極32、32'および33、33'とセンサ30のヒータ電極およびセンサ電極とが結線されている。第33図はホルダの先端部の側面図であり、第34図は同先端部の平面図である。第35図はホルダの基部の平面図である。ホルダ34の基部47にはホイットストンブリッジ構成用の抵抗 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および接続用の電極が設けられ、これらの電極からホルダの先端部までリード線41～46が設けられている。酸素センサが取り付けられたベース31はホルダの先端部に、白金ボンディングにより、電気的接続および固定

-37-

第27図には空気過剰率( $\lambda$ )と抵抗の対数の関係を示す。図より明らかなように雰囲気温度(ガス温)が100〔℃〕と比較的低い場合には五酸化ニオブ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の場合にはヒータで加熱をしないと殆んど感応しないのに対し、ヒータで500℃に加熱した場合には $\lambda=1$ で抵抗が急変する特性を示し、有効に検出していることがわかる。

第28図には定温制御を省き、一定電圧をヒータに印加した場合のガス温度をパラメータにして、空気過剰率( $\lambda$ )と抵抗の関係を示す。図より明らかなように、若干の影響は受けているものの概ね良好な特性が得られている。

第29図には定温制御を省き、一定電圧をヒータに印加する方式のヒータとセンサの回路図を示す。

第30図には第29図の回路におけるガス温度100〔℃〕、ヒータ温度400〔℃〕でのセンサの1Hzでのリッチリーニ応答波形の一例を示す。薄膜センサであるため速応性が優れている。

第31図にはガス温度と応答時間の関係を示す。

-36-

がなされる。第36図および第37図はホルダ全体側面図および平面図である。

以上要するに従来技術においては酸素センサがヒータを内蔵していないため、低い温度の排気の計測には適用することができなかった。又、従来技術において加熱装置を酸素センサの近傍に設置するものにおいては加熱のために数10〔W〕以上の大電力を必要としたり、あるいは温度による特性変化のため変動する雰囲気温度のところでは精度が得られなかった。従って、車載用センサとして実用上不適当であった。このような問題に対し、本発明の酸素センサは、絶縁性基板の片面に酸素分圧感応性の酸化物薄膜を設け、他の片面(又は同一の片面)にヒータをスパッタ等により直接に形成した構成のものであるので、効率的なヒータによる加熱が可能であるとともに、ヒータを有するにもかかわらず小形軽量である。また、この酸素センサと、これを一定の温度に維持するための定温制御部とを組合せたことにより本発明の酸素検出装置は、低い温度の排気にも適用でき、雰囲気

-38-

気温度の変動に対しても良い精度が得られ、しかも従来の $\frac{1}{10}$ 以下という微小な電力で温度制御が可能である。従って車載用の酸素検出装置として極めて有用なものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はセンサの構造を示すものであり、(a)はヒータ側から見た平面図、(b)は側面図である。(c)は酸素分圧感応性薄膜側から見た平面図である。

第2図には酸化物の電導度 $\sigma$ 、過剰電子数、過剰原子数などの酸素分圧 $P_{O_2}$ 依存性を示す。

第3図には酸化物内における酸素の自己拡散速度を示す。

第4図には酸素分圧検出に有望な酸化物半導体9種類の酸素分圧と導電率の関係を示す。

第5図(a)は $Nb_2O_5$ 、 $CoO_2$ 、 $TiO_2$ の抵抗対温度の関係を示す図である。

第5図(b)(c)は酸化物半導体の導電率の温度係数を示す図である。

第6図～第11図は夫々 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CoO_2$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $HfO_2$ の空気過剰率 $\lambda$ に対する抵抗率

-39-

によりスピネル質の多孔質層を調整した物の、ガス組成と抵抗の関係を示す図である。

第20図は本発明の酸素センサの製法の一例を示す図である。

第21図はセンサを一定温度に加熱するための定温加熱制御回路の図である。

第22図は定温加熱制御回路の他の例を示す回路図である。

第23図は断続制御部を有する定温加熱制御回路のブロック図である。

第24図は第23図の回路の詳細を示す図である。

第25図は断続制御部の他の例を示す図である。

第26図は入力電力とヒータ温度の関係を示す図である。

第27図はヒータ加熱をパラメータにした空気過剰率とセンサ抵抗の関係を示す図である。

第28図は排ガス温度をパラメータにして、空気過剰率と抵抗の関係を示す図である。

第29図は一定電圧印加方式のヒータ部とセン

-41-

又は抵抗の推定値を示す図である。

第12図はPt又はPd添加量に対するリッチとリーン雰囲気間での抵抗変化幅の関係を示す図である。

第13図はPt 20 [wt%]にRhを添加する場合と抵抗変化幅の関係を示す図である。

第14図は空気過剰率および温度に対するCOからのカーボン析出範囲を示す図である。

第15図はPtにRhを添加したヒータを1000 [°C]にしたときの、990 [°C]に低下する迄の寿命とRh添加量の関係を示す図である。

第16図は一定電圧印加法によるヒータの連続通電試験における経過時間と温度の関係を示す図である。

第17図は $Al_2O_3$ 基板の表面粗度と抵抗変化幅の関係を示す図である。

第18図は酸化物半導体薄膜上にスパッタリング法により調製した $Al_2O_3$ 薄膜の膜厚と応答時間の関係を示す図である。

第19図は酸化物半導体膜上にプラズマ焼結法

-40-

サ部の回路を示す図である。

第30図は第29図の回路における応答波形の一例を示す図である。

第31図はヒータ付薄膜型 $Nb_2O_5$ センサと焼結型 $TiO_2$ センサの応答時間の温度依存性を示す図である。

第32図は、ベース上にセンサを取り付けた部分の平面図、

第33図はホルダにベースおよびセンサを取り付けた部分の側面図、

第34図は同じく平面図である。

第35図はホルダの基部に端子およびホイートストンブリッジ構成用の抵抗を設けた平面図である。

第36図および第37図はホルダ全体の側面図および平面図である。

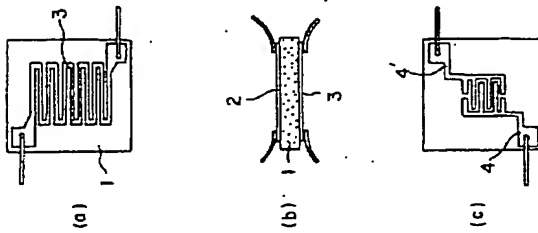
特許出願人 株式会社 豊田中央研究所

代理人 弁理士 星 野 恒

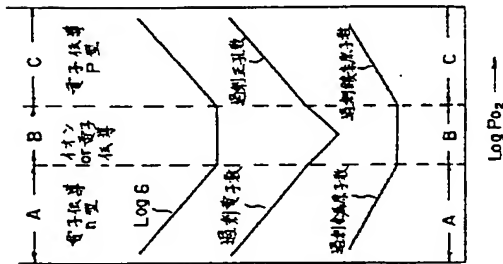
岩 上 昇

-42-

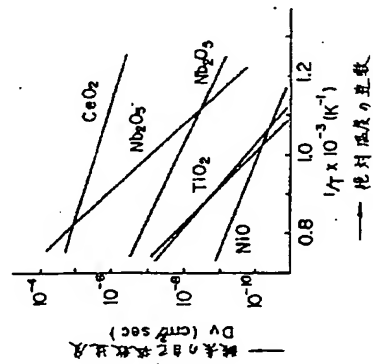
第 1 図



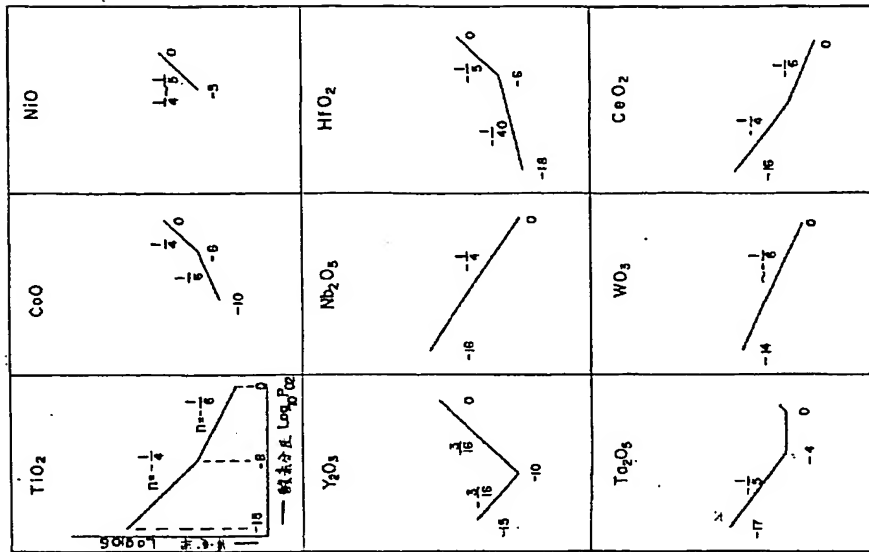
第 2 図

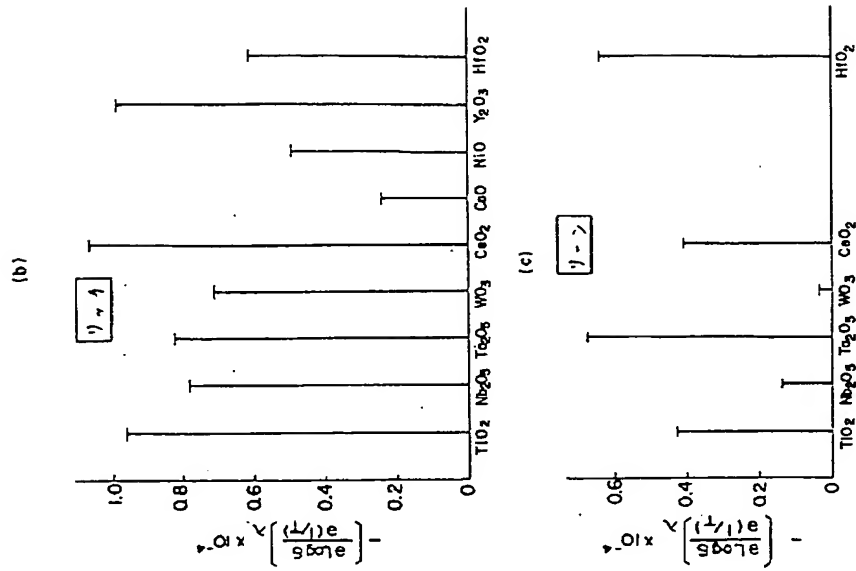
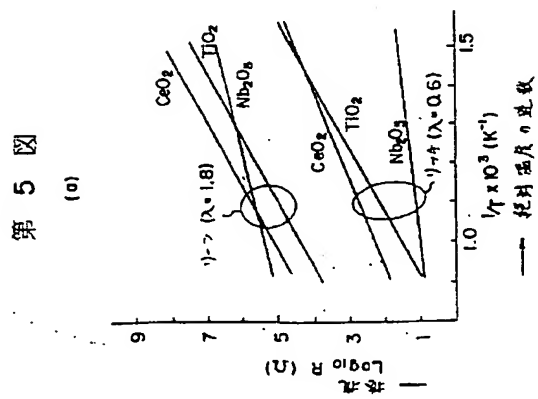


第 3 図

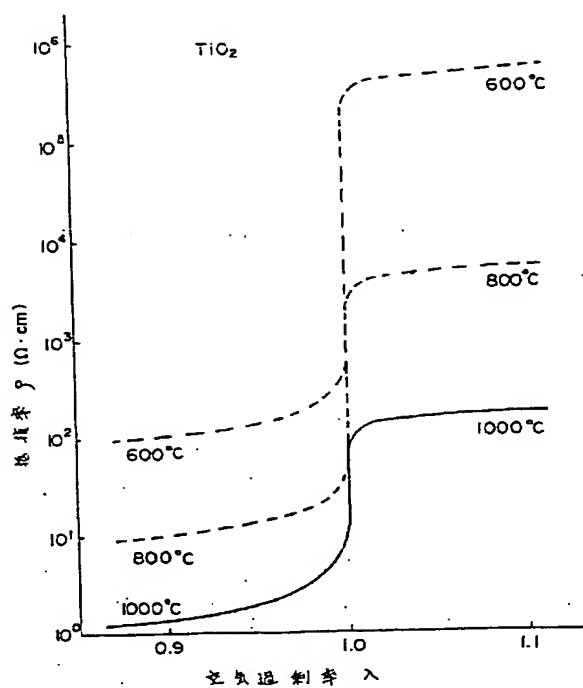


第 4 図

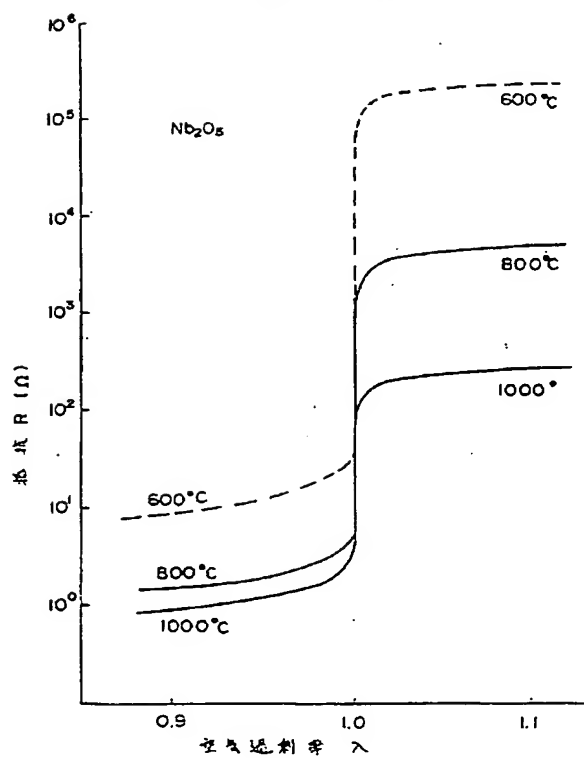




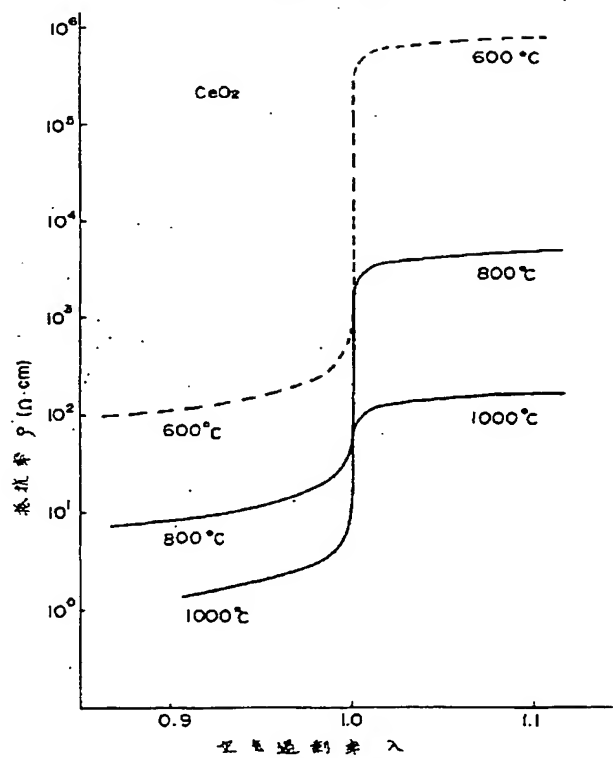
第 6 図



第 7 図

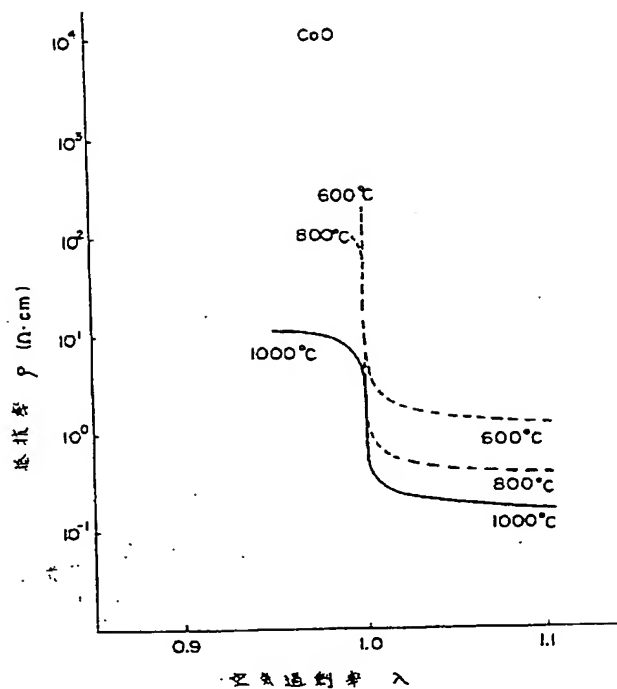


第 8 図

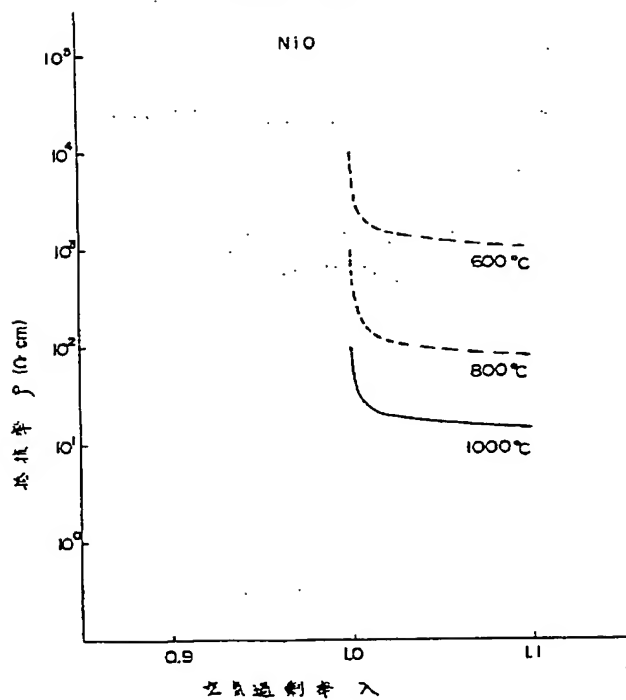




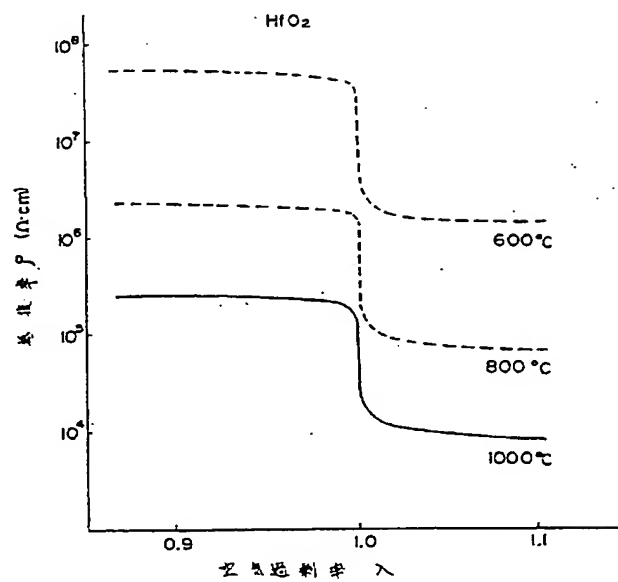
第 9 圖



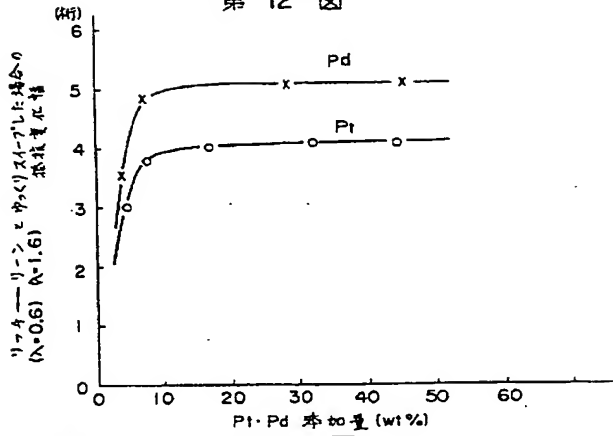
第 10 圖



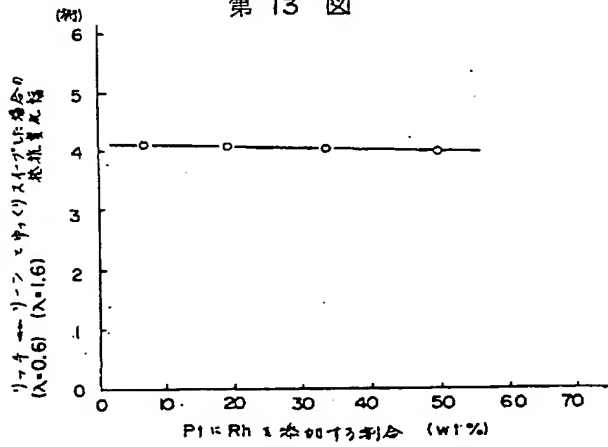
第 11 圖



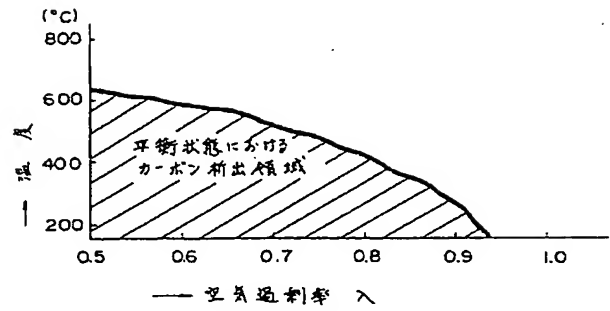
第 12 図



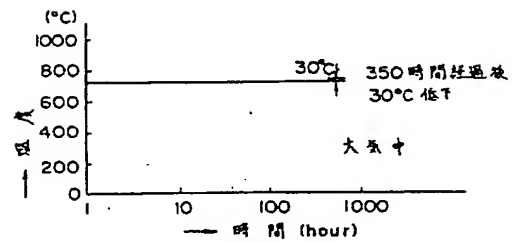
第 13 図



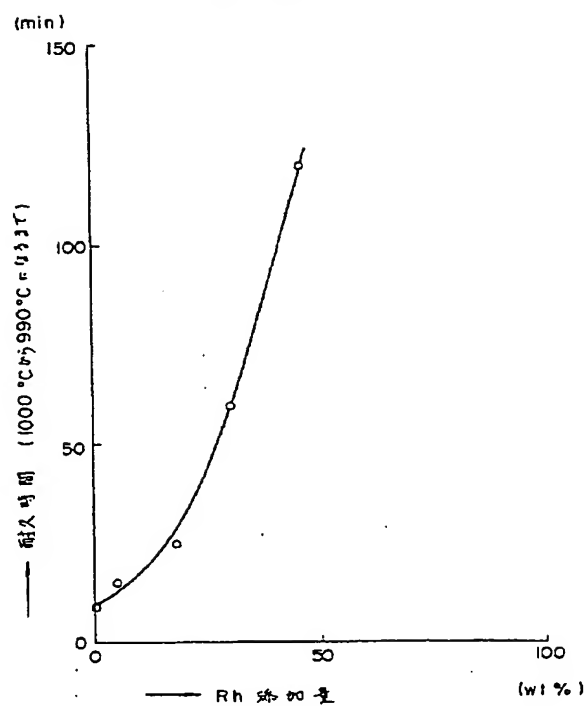
第 14 図



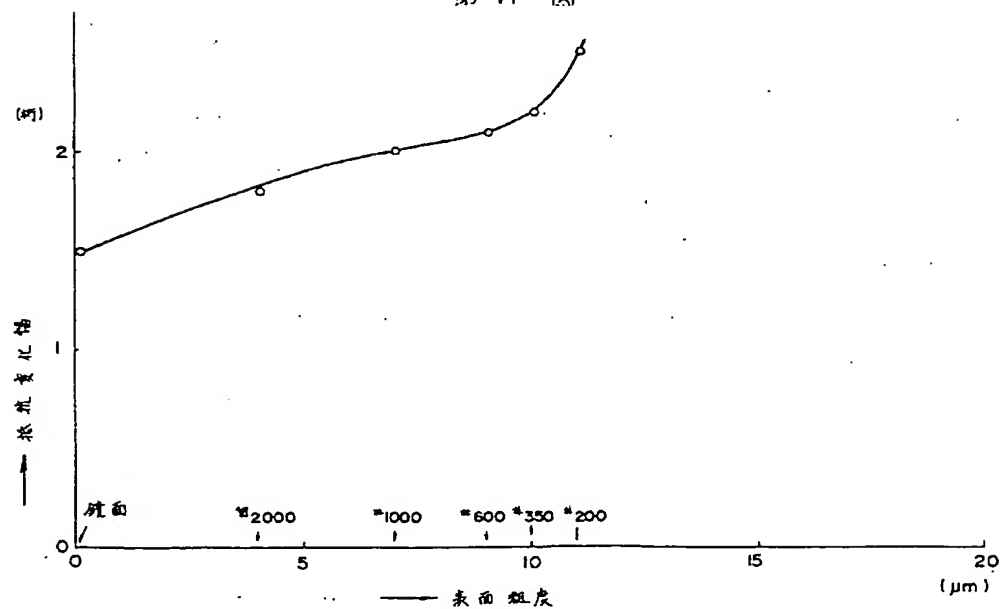
第 16 図



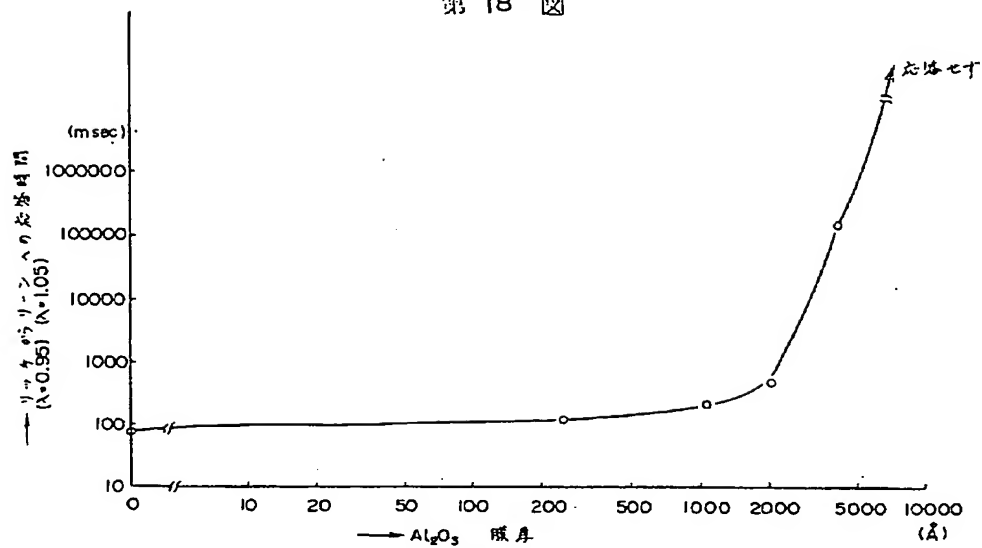
第 15 図



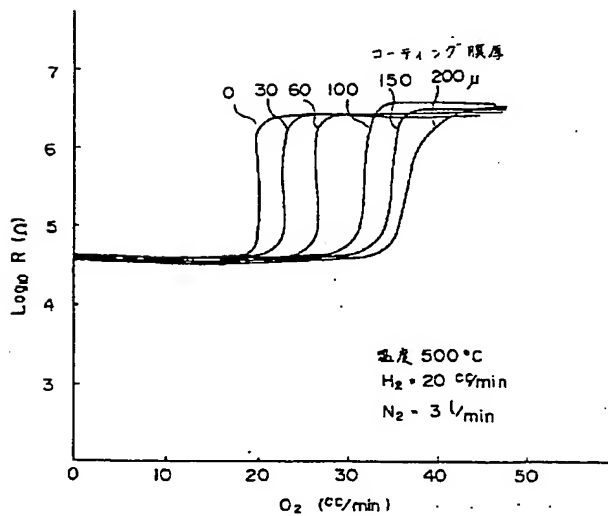
第 17 図



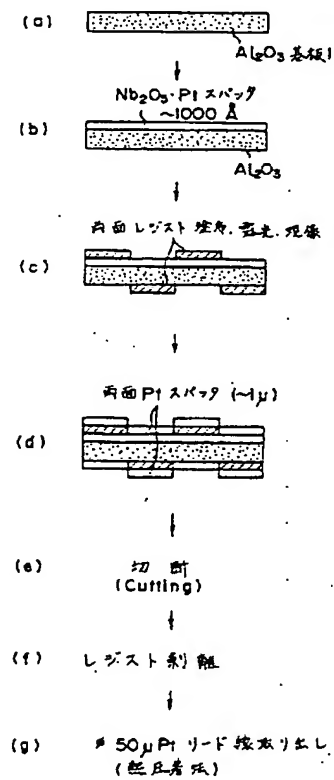
第 18 図



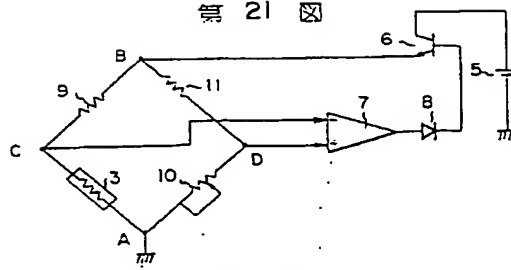
第 19 図



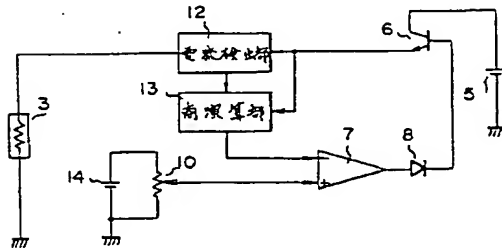
第 20 図



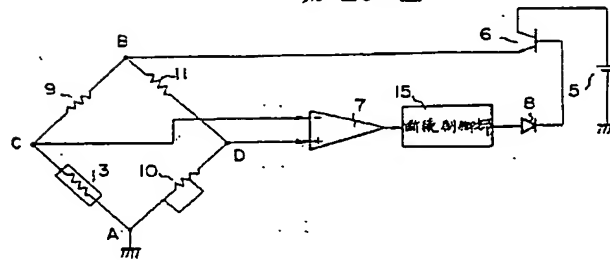
第 21 図



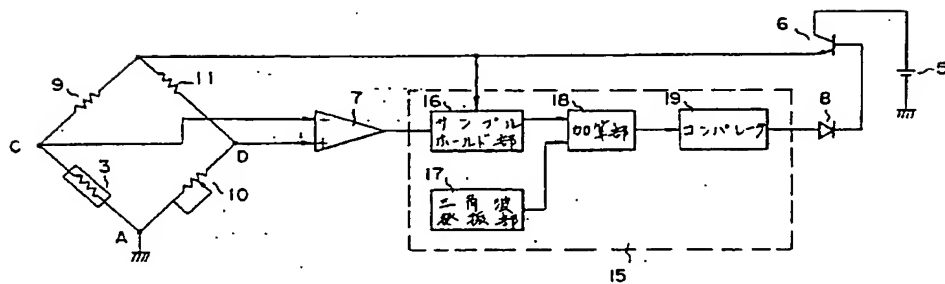
第 22 図



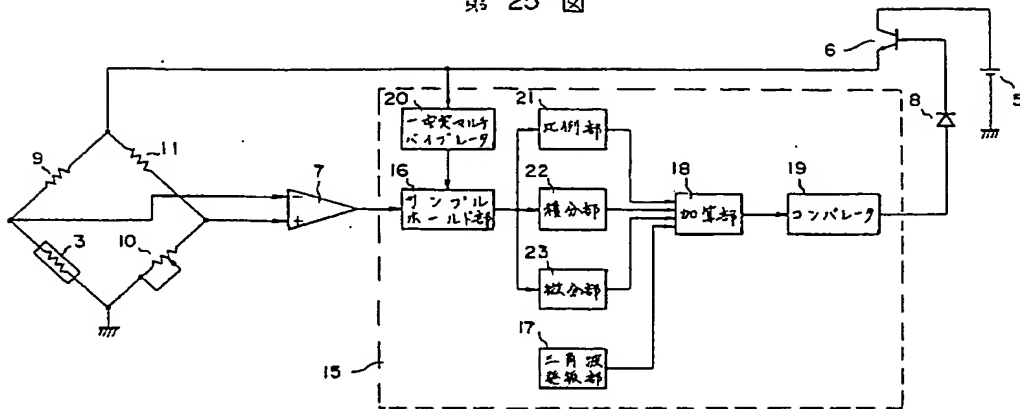
第 23 図



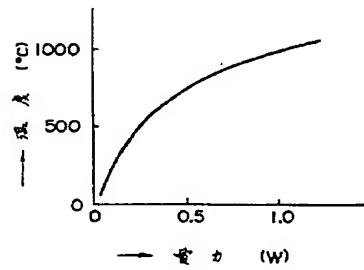
第 24 図



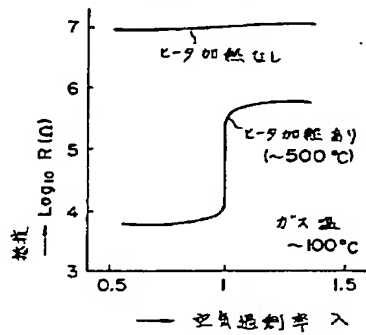
第 25 図



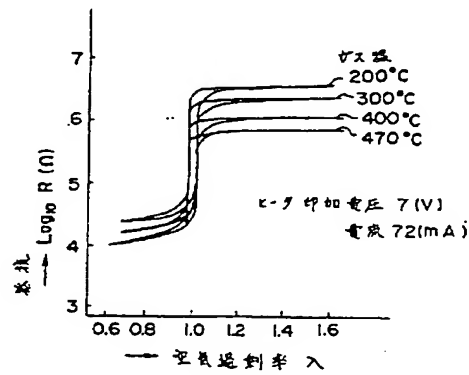
第 26 図



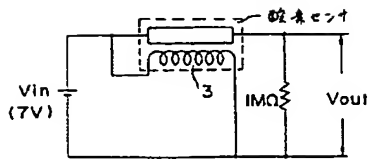
第 27 図



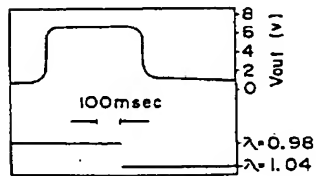
第 28 図



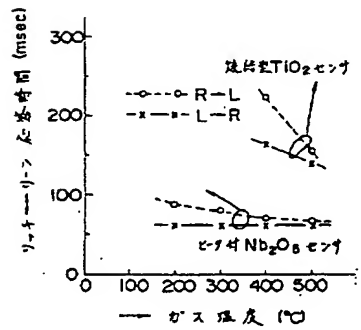
第 29 図



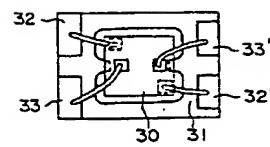
第 30 図



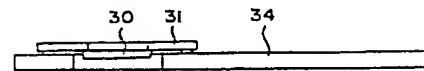
第 31 図



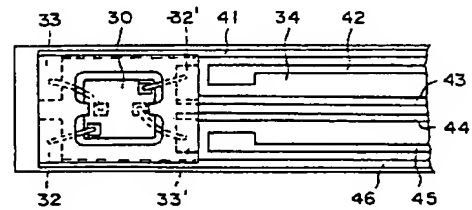
第 32 図



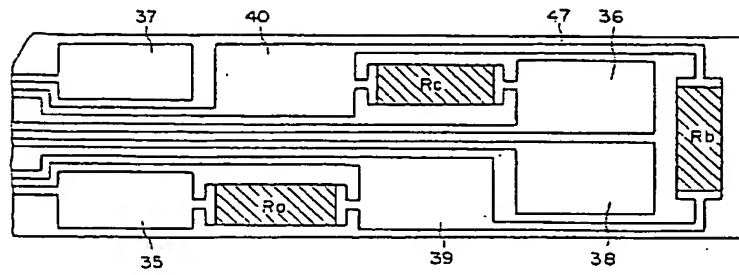
第 33 図



第 34 図



第 35 図



第 36 図



第 37 図





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**